

11.11.2004

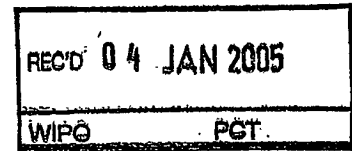
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 8 3 8 2 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 8 3 8 2 5]



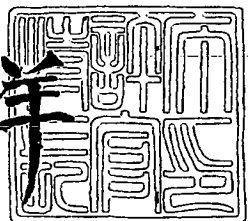
出 願 人 協和化学工業株式会社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 5 2 1 6

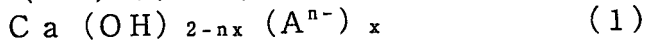
【書類名】 特許願
【整理番号】 P03KY00008
【提出日】 平成15年11月13日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01F 11/02
【発明者】
 【住所又は居所】 香川県坂出市林田町 4 2 8 5 協和化学工業株式会社 研究開発
 部内
 【氏名】 真鍋 等
【発明者】
 【住所又は居所】 香川県坂出市林田町 4 2 8 5 協和化学工業株式会社 研究開
 発部内
 【氏名】 澤 義治
【特許出願人】
 【識別番号】 000162489
 【氏名又は名称】 協和化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100080609
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大島 正孝
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109287
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 白石 泰三
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006954
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9717262

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(i) 合成樹脂 100 重量部、および

(ii) 下記式 (1)



(但し、式中 n は 1~4 の整数、 x は 0.001~0.2 の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

で表される水酸化カルシウム化合物 0.1~10 重量部、
からなる合成樹脂組成物。

【請求項 2】

A^{n-} は、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ または $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ 、並びにこれらの混合物である請求項 1 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 3】

(i) 合成樹脂 100 重量部、および

(ii) 珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で、

(iii-1) 酸化カルシウムを水中で消化反応させるか、または

(iii-2) 水溶性カルシウム塩とアルカリ金属水酸化物とを反応させることにより得られた水酸化カルシウム化合物 0.1~10 重量部、
からなる合成樹脂組成物。

【請求項 4】

合成樹脂がポリ塩化ビニルである請求項 1 または 3 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 5】

合成樹脂がポリ塩化ビニルであり、珪素系化合物がシリカである請求項 1 または 3 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 6】

水酸化カルシウム化合物中の塩素元素含有量が 0.005 重量% 以下、ナトリウム元素含有量が 20 ppm 以下である請求項 1 または 3 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 7】

水酸化カルシウム化合物が粒子状である請求項 1 または 3 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 8】

水酸化カルシウム粒子のレーザー回折散乱法により測定した平均 2 次粒子径が、0.1~2.5 μm である請求項 7 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 9】

水酸化カルシウム粒子の BET 法比表面積が、2~40 m^2/g である請求項 7 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 10】

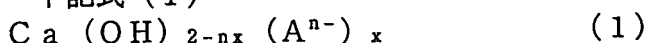
水酸化カルシウム粒子が、(a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル塩、(d) アニオン系界面活性剤、(e) リン酸エステル、(f) シラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング剤および (g) 多価アルコールと脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理されたものである請求項 7 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 1 または 3 に記載の合成樹脂組成物からなる成型品。

【請求項 12】

下記式 (1)



(但し、式中 n は 1～4 の整数、 x は 0.001～0.2 の数、 A^{n-} は珪素系化合物、磷系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)
で表される水酸化カルシウム化合物からなる合成樹脂用安定剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】合成樹脂組成物およびその成型品

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の添加剤を固溶した水酸化カルシウムよりなる安定剤を含有する合成樹脂組成物およびその成型品に関する。さらに詳しくは、合成樹脂に対し、優れた熱安定性を付与し、さらに初期着色を少なくさせる水酸化カルシウムよりなる熱安定剤を一定割合配合した合成樹脂組成物およびその成型品に関する。

【背景技術】

【0002】

含ハロゲン樹脂は、熱や光に対して不安定であるので、安定剤として鉛化合物、有機錫化合物、Cd/Ba系、Ba/Zn系、およびCa/Zn系の複合有機酸塩等が使用されてきた。しかしながら、これらの安定剤の、毒性および地球環境の汚染が問題視されるようになり、含ハロゲン樹脂用として、より安全で安価な水酸化カルシウムを主成分とした各種安定剤が開発されてきた（特許文献1および2参照）。

【特許文献1】特開平6-316662号公報

【特許文献2】特開平11-193336号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

これら水酸化カルシウム系安定剤は、樹脂に配合した場合、従来の上記安定剤と比べると熱安定性が劣り、さらに、含ハロゲン樹脂に配合した場合の初期着色性が非常に劣る。しかしながら、安全性が高く、安価であるので、合成樹脂用の安定剤として主成分を水酸化カルシウムとした安定剤の改良が求められている。

【0004】

従って本発明は、優れた安定剤を配合し、長期熱安定性に優れ、初期着色性に優れた合成樹脂組成物およびそれからなる成型品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

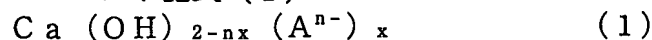
本発明者らは、前記目的を達成するために、水酸化カルシウムを各種物質によって改質する研究を重ねた。その結果、水酸化カルシウムに、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の添加剤を固溶させた安定剤を合成樹脂に配合すると、優れた熱安定性を有し、初期着色の少ない合成樹脂組成物が得られることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明は、

(i) 合成樹脂100重量部、および

(ii) 下記式(1)



(但し、式中nは1~4の整数、xは0.001~0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

で表される水酸化カルシウム化合物0.1~10重量部、からなる合成樹脂組成物である。

【0007】

また本発明は、

(i) 合成樹脂100重量部、および

(ii) 珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で、

(iii-1) 酸化カルシウムを水中で消化反応させるか、または

(i i - 2) 水溶性カルシウム塩とアルカリ金属水酸化物とを反応させることにより得られた水酸化カルシウム化合物0.1~10重量部、からなる合成樹脂組成物である。

【0008】

さらに、本発明は、上記合成樹脂組成物からなる成型品を包含する。また、本発明は式(1)で表される合成樹脂用安定剤を包含する。

【発明の効果】

【0009】

本発明に用いる合成樹脂用安定剤は、水酸化カルシウムに、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸を固溶させることで、水酸化カルシウム、または珪素化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸のそれぞれの単品での使用では出せない効果を発揮する。

【0010】

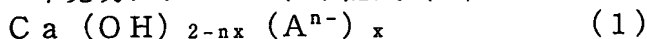
すなわち本発明によれば、合成樹脂に、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを固溶してなる安定剤を配合することにより、熱安定性特に長期熱安定性に優れ、初期着色性が改善された合成樹脂組成物およびそれからなる成型品が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明においては、下記式(1)



で表される水酸化カルシウム化合物を合成樹脂用安定剤として用いる。

式中nは1~4の整数、xは0.001~0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物(以下、添加剤ということがある)に由来するアニオンを表す。従って、nはアニオンの価数、xはアニオンの含有率、nxはこれらの積を表す。

【0012】

A^{n-} として、1価のアニオン(n=1)として、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- または $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ が例示される。2価のアニオン(n=2)として、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ が例示される。3価のアニオン(n=3)として、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ が例示される。4価のアニオン(n=4)として、 $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ が例示される。

【0013】

A^{n-} として、同時に複数の種類のアニオンを式(1)で表される化合物中に有することができる。この場合、各アニオンの価数と含有率の積の合計がnxで表される。xは、0.001~0.2、好ましくは0.005~0.15、さらに好ましくは0.01~0.1の範囲である。

【0014】

上記水酸化カルシウム化合物は、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を水酸化カルシウム化合物に固溶してなる化合物である。

【0015】

すなわち水酸化カルシウム化合物は、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で、

(i) 酸化カルシウムを水中で消化反応させるか、または、

(i i) 水溶性カルシウム塩とアルカリ金属水酸化物とを反応させることにより得られた水酸化カルシウムである。

【0016】

珪素系化合物として、珪酸アルカリ、珪酸塩、含水珪酸、無水珪酸および結晶性珪酸(

例えばクオーツ)よりなる群から選ばれる少なくとも一種の珪素系化合物が好ましい。特にシリカ(二酸化珪素)が好ましい。燐系化合物として、燐酸、その塩、縮合燐酸、その塩、ポリ燐酸およびその塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の燐系化合物が好ましい。アルミニウム系化合物として、アルミニウム塩、結晶性水酸化アルミニウムおよび無定形水酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種のアルミニウム系化合物が好ましい。無機酸として、塩酸、硝酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の無機酸が好ましい。有機酸として、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンの四酢酸、リンゴ酸、コハク酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の有機酸が好ましい。

【0017】

水酸化カルシウムは、天然石灰または合成石灰である。水酸化カルシウム化合物中の塩素元素含有量は、好ましくは0.005重量%以下、さらに好ましくは0.03重量%以下、ナトリウム元素含有量は、好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。ナトリウム元素含有量は原子吸光法、塩素元素含有量は吸光光度法により測定する。

【0018】

(水酸化カルシウム粒子)

本発明は上記水酸化カルシウム化合物からなる水酸化カルシウム粒子を用いることができる。水酸化カルシウムの粒子径およびBET法比表面積には、特に制限はないが、レーザー回折散乱法により測定した平均2次粒子径が大きくなるほど、樹脂との接触面が減り熱安定性が悪くなり、機械的強度も低下し、外観不良という問題が生じてくる。水酸化カルシウム粒子は、レーザー回折散乱法により測定した平均2次粒子径が好ましくは0.1~2.5 μm 、さらに好ましくは、0.5~1.5 μm である。水酸化カルシウム粒子は、BET法比表面積が好ましくは2~40 m^2/g 、さらに好ましくは、8~30 m^2/g である。平均2次粒子径が2.5 μm 以下ということは、すなわち、ほとんどの粒子は2次凝集していない1次粒子であることを意味する。さらに、BET法による比表面積を、40 m^2/g 以下であると、熱劣化による物性低下の少ない合成樹脂組成物および成型品が得られることが判明した。

【0019】

(製造方法)

上記水酸化カルシウム化合物(粒子)は、第1に、本出願人による特願2002-137581号に記載の方法により製造することが出来る。すなわち、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物(添加剤)を含有する水中にて生石灰(酸化カルシウム)を消化反応させ製造することができる。好適には添加剤を含有する、10~60℃好ましくは30~60℃の水中に、攪拌下、生石灰を供給して消化反応させる。反応温度は、生石灰を加えることによって、自生熱により上昇し、例えば90℃以上に達する。

【0020】

第2に、水溶性カルシウム塩の水溶液と、アルカリ金属水酸化物の水溶液との反応時に添加剤を存在させて製造することができる。すなわち、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の水溶性カルシウム塩の水溶液と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液とを、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で反応させることにより製造することができる。このときアルカリ金属水酸化物の水溶液は、カルシウムに対し当量以上のアルカリ量(好ましくは1.05~1.3倍当量)になるようにすることが好ましい。反応の後、得られた白色沈殿を約60~150℃、好ましくは約80~120℃で0.5~4時間加熱熟成し、アニオン系界面活性剤などにより表面処理することが好ましい。この後、ろ過、水洗、乾燥、粉碎、分級などを適宜選択して行うことにより製造することができる。

【0021】

第3に、生石灰を水に投入し消化反応して得られる水酸化カルシウム粒子懸濁液に、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも一種を添加し、熟成により本発明の水酸化カルシウム化合物を得ることも可能である。

【0022】

添加剤は、生成する水酸化カルシウムに対し、0.01～7重量%、好ましくは、0.05～7重量%、さらに好ましくは、0.1～7重量%の割合で存在させることが好ましい。0.01重量%より少ないと、生成する水酸化カルシウム化合物の比表面積が小さくなる。7重量%を超えると、水酸化カルシウムへの固溶限界を超える。

【0023】

これらの製造方法によれば、BET表面積の大きい水酸化カルシウム粒子が得られる。添加剤がどのような作用により水酸化カルシウム粒子のBET表面積を大きくするのは明らかではないが、添加剤が結晶成長阻害剤として働き結晶成長を制御するためと思われる。

【0024】

(熟成)

上記方法によると、高比表面積を有する水酸化カルシウム粒子を得ることができるが、反応後さらに反応混合物を熟成することによって、さらに高品質の水酸化カルシウム粒子を得ることができる。この熟成は反応混合物を60～170℃、好ましくは80～120℃、最も好ましくは90から100℃の温度で、5分～3時間、好ましくは10分～2時間、より好ましくは20分～1時間実施することができる。

【0025】

(粉碎)

さらに反応終了後、もしくは熟成終了後、必要に応じて得られた水酸化カルシウム粒子を懸濁液中にて湿式ボールミルなどの粉碎手段で粉碎することもできる。粉碎することによって平均2次粒子径が2μmより小さい粒子を得ることができる。

【0026】

(表面処理剤)

上記水酸化カルシウム粒子は、所望により、それ自体公知の表面処理剤により、表面処理することもできる。表面処理により、樹脂等への相溶性を改良することができる。かかる表面処理剤としては、例えば、(a)高級脂肪酸、(b)高級脂肪酸のアルカリ金属塩、(c)高級アルコールの硫酸エステル塩、(d)アニオン系界面活性剤、(e)リン酸エステル、(f)カップリング剤(シラン系、チタネート系、アルミニウム系)および(g)多価アルコールの脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

【0027】

表面処理剤として好ましく用いられるものを例示すれば次のとおりである。

(a) ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸；

(b) 前記高級脂肪酸のアルカリ金属塩；

(c) ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの硫酸エステル塩；

(d) ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル塩、アミド結合硫酸エステル塩、エステル結合硫酸エステル塩、エステル結合スルホネート、アミド結合スルホン酸塩、エーテル結合スルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリールスルホン酸塩、エステル結合アルキルアリールスルホン酸塩、アミド結合アルキルアリールスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤；

(e) オルトリン酸とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノまたはジエステルまたは両者の混合物であって、それらの酸型またはアルカリ金属塩またはアミン塩等のリン酸エステル；

(f) ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジ옥チルパイロフォスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート等のチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤；

(g) グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート等の多価アルコールの脂肪酸エステル。

水酸化カルシウム粒子の表面コーティング処理は、それ自体公知の湿式または、乾式法により実施できる。例えば湿式法としては、水酸化カルシウム粒子のスラリーに表面処理剤を液状またはエマルジョン状に加え、約100℃までの温度で機械的に十分混合すればよい。乾式法としては、水酸化カルシウム粒子をヘンシェルミキサー等の混合器により攪拌し、表面処理剤を液状、エマルジョン状、固形状に加え、加熱または非加熱下に、十分混合すればよい。表面処理剤の添加量は、適宜選択できるが、水酸化カルシウム粒子の重量に基づいて、約10重量%以下とするのが好ましい。表面処理をした水酸化カルシウム粒子は、必要により、例えば水洗、脱水、造粒、乾燥、粉碎、分級等の手段を適宜選択して実施し、最終製品形態とすることができる。

【0028】

合成樹脂安定剤としての水酸化カルシウムは、合成樹脂100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは0.2~7重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部配合される。

【0029】

(合成樹脂)

本発明の水酸化カルシウムが配合される合成樹脂は、通常、成形品として使用されるものであればよく、その例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリブテン、ポリ・4-メチルペンテン-1等の如きC₂~C₈オレフィン(α -オレフィン)の重合体もしくは共重合体、これらオレフィンとジエンとの共重合体類、エチレン-アクリレート共重合体、ポリスチン、ABS樹脂、AAS樹脂、AS樹脂、MBS樹脂、エチレン/塩ビ共重合体樹脂、エチレン酢ビコポリマー樹脂、エチレン-塩ビ-酢ビグラフト重合樹脂、塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエリレン、塩素化ポリプロピレン、塩ビプロピレン共重合体、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、メタクリル樹脂等の熱可塑性樹脂、さらに、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂およびEPDM、ブチルゴム、イソプレングム、SBR、NBR、クロロスルホン化ポリエチレン、NIR、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム等の合成ゴムを例示することが出来る。本発明の合成樹脂組成物は、これらの合成樹脂と合成樹脂用安定剤をロールなどで混練することにより製造することができる。

【0030】

本発明の合成樹脂組成物は、上記成分以外にも慣用の他の添加剤を配合してもよい。このような添加剤としては、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、顔料、発泡剤、可塑剤、充填剤、補強剤、有機ハロゲン難燃剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤等を例示できる。

【実施例】

【0031】

以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。(1) 平均2次粒子径、(2) B

E T比表面積、(3) SiO_2 の分析、(4) Al_2O_3 の各測定は、以下に記載する測定法によって測定された値を意味する。

【0032】

(1) 平均2次粒子径;

MICROTRAC粒度分析計SPAタイプ[LEEDS & NORTHROP INSTRUMENTS社製]を用いてレーザー回折散乱法により測定した。すなわち試料粉末700mgを70mlの水に加え、超音波(NISSEI社製、MODEL US-300、電流300 μ A)で3分間分散処理した後、その分散液の2~4mlを採って、250mlの脱気水を収容した上記粒度分析計の試料室に加え、分析計を作動させて8分間その懸濁液を循環した後、粒度分布を測定した。合計2回の測定を行い、それぞれの測定について得られた50%累積2次粒子径の算術平均値を算出して、試料の平均2次粒子径とした。

(2) BET法比表面積; 液体窒素の吸着法により測定した。

(3) SiO_2 の分析; 吸光光度法により分析した。

(4) Al_2O_3 の分析; キレート法により分析した。

【0033】

(実施例1-1~1-5)

2 m^3 容の反応槽に4NのNaOH 360Lと、水ガラス(398g/L)を表1に示す量を入れ、さらに4mol/Lの CaCl_2 165Lを入れ、5~20分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎した。この化学分析および物性測定結果は、表2のとおりである。

【0034】

(実施例1-6、1-7)

2 m^3 容の反応槽に4NのNaOH 360Lと、アルミン酸ソーダ(323g/L)を表1に示す量を入れ、さらに4mol/Lの CaCl_2 165Lを入れ、5~20分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎した。この化学分析および物性測定結果は、表2のとおりである。

【0035】

(実施例1-8、1-9、1-10)

H_2O 1 m^3 に水ガラス(398g/L)を表1に示した量入れ、さらに生石灰を27Kg入れ、5~20分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎した。この化学分析および物性測定結果は、表2のとおりである。

【0036】

(比較例1)

2 m^3 容の反応槽で4NのNaOH 360Lと、 CaCl_2 (4mol/L) 165Lとを5~20分間反応し、ろ過、乾燥し、粉碎した。得られた反応物の化学分析および物性測定結果は、表2のとおりである。

【0037】

【表 1】

| 番号 | 反応時の添加剤 | 反応時の 添加剤の量 |
|----------|----------|---------------|
| 実施例 1-1 | 水ガラス | 0.6 L |
| 実施例 1-2 | " | 1.2 L |
| 実施例 1-3 | " | 3.6 L |
| 実施例 1-4 | " | 6.0 L |
| 実施例 1-5 | " | 8.4 L |
| 実施例 1-6 | アルミン酸ソーダ | 4.5 L |
| 実施例 1-7 | " | 7.6 L |
| 実施例 1-8 | 水ガラス | 0.8 L |
| 実施例 1-9 | " | 2.4 L |
| 実施例 1-10 | " | 4.0 L |

【0038】

【表 2】

| Ca(OH) ₂ への 添加量 | 比較例 1 | 実 1-1 | 実 1-2 | 実 1-3 | 実 1-4 | 実 1-5 | 実 1-6 | 実 1-7 | 実 1-8 | 実 1-9 | 実 1-10 |
|--|-------|---------------|--------------|--------------|------------|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| SiO ₂ : 重量 % (実測値: 重量 %) | 0 | 0.5 (0.49) | 1.0 (1.0) | 3.0 (2.8) | 5 (4.5) | 7 (6.9) | | | 1.0 (1.0) | 3.0 (2.9) | 5.0 (4.9) |
| Al ₂ O ₃ : 重量 % (実測値: 重量 %) | | | | | | | 3 (2.9) | 5 (4.9) | | | |
| 平均 2 次粒子 径 (μm) | 1.2 | 0.5 | 0.7 | 0.9 | 1.9 | 2.0 | 1.6 | 1.4 | 3.0 | 1.9 | 1.6 |
| SiO ₂ 固溶 | | | | | | | | | | | |
| BET (m^2/g) | 9.8 | 11.0 | 13.9 | 21.9 | 25.7 | 27.3 | 10.5 | 12.1 | 33.0 | 36.0 | 38.0 |
| Ca(OH) ₂ | | | | | | | | | | | |

実 は 実 施 例 を 意 味 す る

【0039】

(実施例 2-1 ~ 2-7)

実施例 1-1 ~ 1-7 で得られた水酸化カルシウム化合物を安定剤として、下記に示す割合で配合し、ロールを用いて 180℃、5 分間混練し、0.7 mm のロールシートを作成した。このシートを 5 cm × 8 cm のサイズに切り取り、180℃ギアオープン中に入れて、10 分毎に取り出し、熱安定性を測定した。評価は、着色によって現れた樹脂の劣化度により行い、一定の黒さに黒化した時間を測定するとともに、熱安定性初期の色を評価した。結果を表 3 に示す。

【0040】

配合組成

| | | |
|-------------------|-----|-----|
| ポリ塩化ビニル (重合度 700) | 100 | PHR |
| ステアリン酸亜鉛 | 0.3 | PHR |
| ステアロイルベンゾイルメタン | 0.2 | PHR |
| 安定剤 | 1.0 | PHR |
| ジペンタエリスリトール | 0.2 | PHR |

【0041】

(比較例 2)

塩野義製薬株式会社製、含水二酸化珪素 (カープレックス #80、SiO₂ 含量 95%) を熱安定剤として、実施例 2-1 ~ 2-7 と同様の処理をした。結果を表 3 に示す。

【0042】

(比較例 3)

生石灰 50 Kg と、塩野義製薬株式会社製、含水二酸化珪素粉末 (カープレックス #80、SiO₂ 含量 95%) 1.5 Kg を、V ブレンダーにて 2 時間混合し、試験試料とした。これを実施例 2-1 ~ 2-7 と同様にテストをした。結果を表 3 に示す。

【0043】

【表 3】

| 番号 | 水酸化カルシウム に固溶した添加剤 | 水酸化カルシ ウムに対する 添加剤量 (重量%) | 熱安定性 初期の色 | 黒化時間 |
|---------|----------------------|-----------------------------------|--------------|------|
| 比較例 1 | — | — | ++++ | 100 |
| 実施例 2-1 | 二酸化珪素 | 0.5 | ++ | 114 |
| 実施例 2-2 | 二酸化珪素 | 1.0 | + | 129 |
| 実施例 2-3 | 二酸化珪素 | 3.0 | + | 157 |
| 実施例 2-4 | 二酸化珪素 | 5.0 | + | 143 |
| 実施例 2-5 | 二酸化珪素 | 7.0 | ++ | 143 |
| 実施例 2-6 | 酸化アルミニウム | 3.0 | + | 129 |
| 実施例 2-7 | 酸化アルミニウム | 5.0 | + | 129 |
| 比較例 2 | — | — | 黒色 | 測定不能 |
| 比較例 3 | 二酸化珪素 | 3.0 | ++++ | 90 |

注) 熱安定性初期の色 : 無色透明を+とし、淡黄色透明を++++とし、
その間の色の差を+の数で表した。

黒化時間 : 比較例 1 の黒化までの時間を 100 とし、測定した。

【0044】

(実施例 3)

実施例 1-3 で得られた反応後の水酸化カルシウム固溶体を 60℃、30 分加熱熟成し、表面処理を行った。表 4 に示した表面処理剤 1 Kg に NaOH 5 L と、H₂O 20 L を加え、攪拌し、上記反応物に注加し、60℃に加熱した。ただし、実施例 3-1-3-12 では、表面処理剤 1 Kg を上記反応物に注加した。

【0045】

【表 4】

| 番号 | 表面処理剤名(略称) |
|--------------|-------------|
| 実施例 3-1-3-A | ステアリン酸 (A) |
| 実施例 3-1-3-B | オレイン酸 (B) |
| 実施例 3-1-3-J | リン酸エステル (J) |
| 実施例 3-1-3-L2 | ビニルシラン (L2) |
| 実施例 3-1-3-L1 | ラウリン酸 (L1) |

【0046】

この表面処理された水酸化カルシウム固溶体を実施例 2 と同じ方法で P V C に配合し、熱安定および初期着色テストをした。結果を表 5 に示す。表 5 に示すとおり表面処理剤による差はなかった。

【0047】

【表 5】

| 番号 | 熱安定性の 初期の色 | 黒化時間(分) |
|--------------|---------------|---------|
| 実施例 3-1-3-A | 無色透明 | 55 |
| 実施例 3-1-3-B | 無色透明 | 55 |
| 実施例 3-1-3-J | 無色透明 | 55 |
| 実施例 3-1-3-L2 | 無色透明 | 55 |
| 実施例 3-1-3-L1 | 無色透明 | 55 |

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明の合成樹脂組成物は、熱安定性、初期着色性に優れるので各種成型分野への利用が期待される。

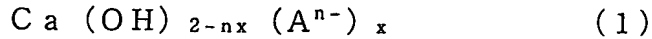
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 発明は、熱安定性に優れ、初期着色性に優れた合成樹脂組成物およびそれからなる成型品を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、(i) 合成樹脂 100 重量部、および

(ii) 下記式 (1)



(但し、式中 n は 1~4 の整数、 x は 0.001~0.2 の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

で表される水酸化カルシウム化合物 0.1~10 重量部、
からなる合成樹脂組成物である。

【選択図】 なし

特願 2003-383825

出願人履歴情報

識別番号

[000162489]

1. 変更年月日

1990年 9月13日

[変更理由]

新規登録

住所

香川県高松市屋島西町305番地

氏名

協和化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.